

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-025282**

(43)Date of publication of application : **02.02.1993**

---

(51)Int.CI.

C08G 77/60

G02F 1/35

G03F 7/075

G03G 5/07

H01L 21/027

---

(21)Application number : **03-203608**

(71)Applicant : **NIPPON TELEGR & TELEPH CORP**

<NTT>

(22)Date of filing : **19.07.1991**

(72)Inventor : **FUJIKI MICHIIYA**

---

## (54) ORGANOSILICON POLYMER AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an organosilicon polymer which consists mainly of a polymethylphenylsilane structure and is expected to be used as a photoresist, a optical waveguide material, a precursor of silicon carbide, a semiconductor, an electrophotographic photoreceptor, a nonlinear optical material, and a luminescent material.

CONSTITUTION: The objective organosilicon polymer which includes a polymethylphenylsilane structure and has a wt.-average mol.wt. (by gel permeation chromatography, in terms of monodispersed PS) of at least 2,000 and a peak at about -60 to -80ppm or at about -42 to -50ppm or at about -30 to -35ppm, in addition to the peak characteristic of polymethylphenylsilane at -40ppm, in  $^{29}\text{Si}$ -FTNMR (in a chloroform soln., in terms of tetramethylsilane) is prep'd. by condensing methylphenyldichlorosilane with phenyltrichlorosilane in the presence of a metallic sodium.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The organic silicon macromolecule which the value of weight average molecular weight is 2000 or more in an organic silicon macromolecule including poly methylphenyl silane structure by the method searched for by the gel permeation chromatography on the basis of mono dispersion polystyrene, and is characterized by having peaks other than -40 ppm characteristic of a poly methylphenyl silane near -60 to -80, or -42 to -50, or -30 to -35 ppm by 29 Si-FTNMR (inside of a chloroform solution, tetramethylsilane criteria).

**[Claim 2]** The manufacture method of the organic silicon macromolecule characterized by making 0.01 to 0.50 a phenyl trichlorosilane exist with a mole fraction to methylphenyl dichlorosilane, and manufacturing according to desalting-under metallic-sodium existence condensation.

---

**[Translation done.]**

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] this invention relates to the fusibility organic poly silylene macromolecule which is high-performance material with the unique feature it is featureless to the conventional polymeric materials which make carbon a skeleton as a photoresist, optical-waveguide material, the precursor of a silicon carbide, a semiconductor, an electrophotography photo conductor, a non-linear optical material, and a luminescent material new type and which makes silicon a skeleton.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The fusibility organic poly silylene which is the macromolecule which makes silicon a skeleton attracts many attentions in recent years as high-performance material with the unique feature it is featureless to the conventional polymeric materials which make carbon a skeleton as a photoresist, optical-waveguide material, the precursor of a silicon carbide, a semiconductor, an electrophotography photo conductor, a non-linear optical material, and a luminescent material new type. One of the causes by which the organic poly silylene lengthened interest is because it dissolves in the organic solvent and can be easily processed into fiber or a thin film. however, two organic substituents introduce into Si most organic poly silenes known until now -- having had (R(SiR one R2) 1 and R2 being an organic substituent) -- it is the chemical structure made into a repeating unit Therefore, thickness could not be thickened for the self-absorption with the powerful ultraviolet absorption band originating in Si-Si combination to which sensitivity is not enough and it appears near 300 to 400nm to thin film processing with a thickness [ like a photoresist or an optical waveguide ] of about several microns which used photochemistry-a cleavage reaction and crosslinking reaction, for example, and it was not satisfaction in property compared with the conventional carbon system polymeric materials. In order to attain high sensitivity-ization, it is required to be the macromolecule which has an Si-Si combination [ activity / in photochemistry ]. moreover, as a visible region luminescence silicon material known conventionally Others [ . / [KAGAWAT/ with the poly methylphenyl silane or network alkyl policy phosphorus which have a 500nm luminescence region from wavelength 420 / (Kagawa, T.) ], Solid State Communique SHONZU (Solid State Commun.), Macro leakage-at-bulb KYURUSU (Macromolecules) besides the 57th volume, the 635th page (1986), and full regulus K. (Furukawa, K.), the 23rd volume, the 3423page(1990)].

#### [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, a poly methylphenyl silane has luminescence strong near 350nm, and the luminescence intensity of 420 to 500nm had relatively the fault of being weak. In network alkyl policy phosphorus, since it was only an alkylation machine, the mechanical property was missing, and it had the fault that degradation was very intense. The purpose of this invention is to offer the organic silicon macromolecule which used as the base material the poly methylphenyl silane expected as a photoresist, optical-waveguide material, the precursor of a silicon carbide, a semiconductor, an electrophotography photo conductor, a non-linear optical material, and a luminescent material.

#### [0004]

[Means for Solving the Problem] In the organic silicon macromolecule which invention of the 1st of this invention is invention about an organic silicon macromolecule, and includes poly methylphenyl silane structure if this invention is outlined The value of weight average molecular weight by the method searched for by the gel permeation chromatography on the basis of mono dispersion polystyrene or more by 2000 And it is characterized by having peaks other than -40 ppm characteristic of a poly methylphenyl silane near -60 to -80, or -42 to -50, or -30 to -35 ppm by 29 Si-FTNMR (inside of a chloroform solution, tetramethylsilane criteria). Moreover, it is characterized by for invention of the 2nd of this invention being invention about the manufacture method of an organic silicon macromolecule, making 0.01 to 0.50 a phenyl trichlorosilane exist with a mole fraction to methylphenyl dichlorosilane, and manufacturing it according to desalting-under metallic-sodium existence condensation.

[0005] An important concept is by introducing aromatic system substitution SHIRIN to methylphenyl poly silylene structure by this invention to promote [ forming a localized level into the band structure of the single dimension semiconductor which consists of Si-Si chains, or ] localization of Si bonding electron again. Therefore, if it is condensation polycyclic structures, such as not only the phenyl group taken up here but a naphthyl group, an anthryl machine, a pyrenyl machine, etc., as a ring, it is good anything. Moreover, the suitable aliphatic substituent for these phenyl groups, a naphthyl group, an anthryl machine, a pyrenyl machine, etc. may be attached.

[0006] although it will depend to the mole fraction of copolymerization strongly in order to obtain a broad emission band, if

the emission spectrum of an organic silicon macromolecule copolymer with other organic silicon macromolecule copolymer composition is investigated like what was shown in following each example and each application -- methylphenyl dichlorosilane -- receiving -- the rate of a phenyl trichlorosilane -- 0.001 to 0.50 -- preferably, 0.01 to about 0.10 came out enough, and a certain thing was understood If the value exceeds 0.10, oxidization degradation tends to take place and it is unsuitable as a luminescent material. On the other hand, although the oxidization degradation property of an organic silicon macromolecule copolymer with other organic silicon macromolecule copolymer composition was related also to a resist or waveguide formation, the value was preferably found by 0.001 to 0.50, and that decomposition promotion is improved by sensitivity, when it was 0.01 or more. Thus, it becomes possible to a poly methylphenyl silane homopolymer to control a luminescence property, a photolysis property, and an oxidization degradation property by including phenyl SHIRIN structure in principal chain structure.

[0007]

[Example] Hereafter, although an example and an application explain this invention still more concretely, this invention is not limited to these.

[0008] A synthetic example explains one or less example and this invention still more concretely. All of reaction operation and refining operation were performed by cutting the bottom of argon gas atmosphere, and indoor light. After fully carrying out dehydration deaeration and carrying out argon inert gas replacement of the inside of a reaction container, 3.8g (toluene 30%) of metallic-sodium dispersion liquid and toluene 50ml were put into the flask. It added at a stretch and the mixed monomer (methylphenyl dichlorosilane (1)5.62g and phenyl trichlorosilane (2)0.13g) was made to react for 10 more minutes after addition in the oil bath temperature of 110 degrees C. Pressure filtration of the reaction mixed solution was carried out, and the filtrate was added to the deaerated cold isopropyl alcohol. The centrifugal separator recovered the produced white precipitation and it carried out the vacuum drying at 60 degrees C. Yield was 0.80g. 12100 was obtained for the weight average molecular weight calculated by the gel permeation chromatography on the basis of mono dispersion polystyrene, and the monophasic macromolecule of 7.2 was obtained for degree of dispersion (= weight average degree of polymerization / number average degree of polymerization). The obtained organic silicon macromolecule 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) was able to form the thin film easily by the spin coat method or the solvent cast method.

[0009] The FT-IR absorption spectrum (substrate : KBr) of the thin film of 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) and a poly methylphenyl silane produced by the solvent cast method is shown in drawing 1 and drawing 2. That is, drawing 2 of organic silicon macromolecule copolymer 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) thin film by which drawing 1 was compounded in the example 1 is drawing of a poly methylphenyl silane thin film showing an FT-IR absorption spectrum by relation between an absorbance (vertical axis) and the wave number (cm<sup>-1</sup>, horizontal axis), respectively. The attribution is as follows. From 3100 to 2850cm<sup>-1</sup>, aromatic C=C stretching vibration has appeared in the 1600 to 1500cm<sup>-1</sup> neighborhood, and Si-Si stretching vibration has appeared aromatic series and aliphatic C-H stretching vibration ] in the 450cm<sup>-1</sup> neighborhood. Moreover, the absorption of the 1000-1100cm<sup>-1</sup> neighborhood based on Si-O-Si is hardly accepted. Absorption of the 3300cm<sup>-1</sup> neighborhood originating in Si-OH stretching vibration is not accepted.

[0010] The electronic absorption spectrum (the inside of a tetrahydrofuran solution, room temperature) of the obtained organic silicon macromolecule 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) and a poly methylphenyl silane is shown in drawing 3 and drawing 4. That is, drawing 4 of the organic silicon macromolecule copolymer 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) by which drawing 3 was compounded in the example 1 is drawing of a poly methylphenyl silane showing an electronic absorption spectrum by relation between an absorbance (vertical axis) and energy (eV, horizontal axis), respectively. A copolymer 3 shows the almost same absorption spectrum as the poly methylphenyl silane which is a homopolymer.

[0011] 29 Si-FTNMR (inside of the proton noise decoupling method and a chloroform solution, tetramethylsilane criteria) of the obtained organic silicon macromolecule 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) and a poly methylphenyl silane is shown in drawing 5 and drawing 6. That is, drawing 6 of the organic silicon macromolecule copolymer 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) by which drawing 5 was compounded in the example 1 is drawing of a poly methylphenyl silane thin film showing 29 Si-FTNMR by relation between signal strength (vertical axis) and a chemical shift (ppm, horizontal axis), respectively. In addition to three strong peaks near where a copolymer 3 is characteristic of the poly methylphenyl silane which is a homopolymer ] -40 ppm, the satellite peak near [ -35 ppm ] - 45 ppm has appeared clearly. This is conjectured that 3 has introduced little branching Si structure into the chain-like skeleton of a poly methylphenyl silane.

[0012] If the above result is judged synthetically, it will be surmised that the obtained organic silicon macromolecule copolymer 3 ( $1/2=0.97/0.03$ ) has introduced little branching Si structure into Si principal chain skeleton, without a part of Si-Si combination converting into siloxane structure.

[0013] Like example 2 example 1, after fully carrying out dehydration deaeration and carrying out argon inert gas replacement of the inside of a reaction container, 4.4g (toluene 30%) of metallic-sodium dispersion liquid and toluene 50ml were put into the flask. It added at a stretch and the mixed monomer (methylphenyl dichlorosilane (1)1.90g and phenyl trichlorosilane (2)2.10g) was made to react for 10 more minutes after addition in the oil bath temperature of 110 degrees C. Pressure filtration of the reaction mixed solution was carried out, and the filtrate was added to the deaerated cold isopropyl alcohol. The centrifugal separator recovered the produced white precipitation and it carried out the vacuum drying at 60 degrees C. Yield was 0.40g. 6690 was obtained for the weight average molecular weight calculated by the gel permeation chromatography on the basis of mono dispersion polystyrene, and the monophasic macromolecule of 10.4 was obtained for degree of dispersion (= weight average degree of polymerization / number average degree of polymerization). The obtained

organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=50/50) was able to form the thin film easily by the spin coat method or the solvent cast method.

[0014] The relation between an absorbance (vertical axis) and the wave number (cm<sup>-1</sup>, horizontal axis) shows the FT-IR absorption spectrum (substrate : KBr) of the thin film of 3 (1/2=0.50/0.50) produced by the solvent cast method to drawing 7. The attribution is as follows. From 3100 to 2850cm<sup>-1</sup>, aromatic C=C stretching vibration has appeared in the 1600 to 1500cm<sup>-1</sup> neighborhood, and Si-Si stretching vibration has appeared [ aromatic series and aliphatic C-H stretching vibration ] in the 450cm<sup>-1</sup> neighborhood. Moreover, the stretching vibration based on Si-O-Si is accepted in the 1000-1100cm<sup>-1</sup> neighborhood. Moreover, absorption of the 3300 to 3600 originating in Si-OH stretching vibrationcm<sup>-1</sup> neighborhood is accepted.

[0015] The relation between an absorbance (vertical axis) and energy (eV, horizontal axis) shows the electronic absorption spectrum (the inside of a tetrahydrofuran solution, room temperature) of the obtained organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.50/0.50) to drawing 8. Compared with the poly methylphenyl silane whose organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.50/0.50) compounded in the example 2 is a homopolymer, 3.7eV absorption is broadcloth.

[0016] The relation between signal strength (vertical axis) and a chemical shift (ppm, horizontal axis) shows 29 Si-FTNMR (inside of the proton noise decoupling method and a chloroform solution, tetramethylsilane criteria) of the obtained organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.50/0.50) to drawing 9. the peak near [ where the organic silicon macromolecule copolymer 3 compounded in the example 2 is characteristic of the poly methylphenyl silane which is a homopolymer ] -40 ppm -- broadcloth -- becoming -- it -- in addition, the peak has appeared near [ -24 ppm / - 30 ppm / - 45 ppm / - 70 ppm ] - 78 ppm This means that 3 had introduced branching Si structure into the straight-line-like skeleton of a poly methylphenyl silane in large quantities.

[0017] If the above result is judged synthetically, it will be thought that it had introduced branching Si structure into Si principal chain skeleton in large quantities although a part of Si-Si combination was converting the obtained poly silylene copolymer 3 (1/2=0.50/0.50) into siloxane structure. However, since distortion is large and the structure has it, it is presumed to be what caused oxidization degradation easily with the oxygen in air. [ unstable ]

[0018] Since the organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) obtained application 1 continues for 250 to 350nm and has broad absorption, a bird clapper is easily expected for micro processing by the powerful light sources, such as the ultraviolet light source or the nitrogen laser which enclosed a xenon, heavy hydrogen, mercury, etc., and an excimer laser. In fact, when the mercury lamp (output 6W) with a wavelength of 254nm was irradiated at the thin film (thickness of about 0.3 microns) of the organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03), optical decolorization was caused in about 15 minutes. Application of a photoresist, an optical waveguide, etc. is expected using this property.

[0019] The photoreaction of the thin film of the organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) was pursued at the room temperature in air using the ultraviolet absorption spectrum. The relation between an absorbance (vertical axis) and wavelength (nm, horizontal axis) shows aging of UV absorption spectrum accompanying the UV irradiation of organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) thin film compounded in the example 1 to drawing 10. From the ultraviolet absorption spectrum, the broad absorption band which originates in the Si-Si chain ranging from 235 to 350nm with optical irradiation time almost disappeared.

[0020] Moreover, it pursued using FT-IR. The relation between an absorbance (vertical axis) and wavelength (cm<sup>-1</sup>, horizontal axis) shows aging of the FT-IR absorption spectrum accompanying UV irradiation to drawing 11 (wavelength : 254nm, an output 6 the inside of W and air, a room temperature). From FT-IR, the stretching vibration which originates in the Si-H stretching vibration of the 2100cm<sup>-1</sup> neighborhood and Si-O-Si combination of the 1050cm<sup>-1</sup> neighborhood with irradiation time increased. This photooxidation speed was almost equivalent to the corresponding poly methylphenyl silane homopolymer. Principal chain structure means remarkably unstably that there is no bird clapper by introduction of the phenylsilane structure where this is little.

[0021] The excitation energy dependency (measurement temperature 4K) of the emission spectrum of organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) thin film obtained application 2 and a poly methylphenyl silane homopolymer thin film is shown in drawing 12 and drawing 13. That is, drawing 12 is drawing showing the excitation energy dependency of the emission spectrum of organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) thin film compounded in the example 1 by relation between luminescence intensity (an arbitrary unit, vertical axis) and energy (eV, horizontal axis), and drawing 13 is drawing showing the excitation energy dependency of the emission spectrum of a poly methylphenyl silane thin film by relation between luminescence intensity (vertical axis) and energy (eV, horizontal axis). Compared with the poly methylphenyl silane homopolymer, as for the organic silicon macromolecule copolymer 3, only the broad emission band near 2.0 to 3.3eV has appeared substantially, without being seldom dependent on excitation energy.

[0022] The monitor energy dependence (measurement temperature 4K) of the excitation spectrum of organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) thin film and a poly methylphenyl silane homopolymer thin film is shown in drawing 14 and drawing 15. That is, drawing 14 is drawing showing the monitor energy dependence of the excitation spectrum of organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) thin film compounded in the example 1 by relation between monitor intensity (vertical axis) and energy (eV, horizontal axis), and drawing 15 is drawing showing the monitor energy dependence of the excitation spectrum of a poly methylphenyl silane thin film by relation between monitor intensity (an arbitrary unit, vertical axis) and energy (eV, horizontal axis). As for the organic silicon macromolecule copolymer 3

(1/2=0.97/0.03), the band 4.0 and near 4.8eV is involving like a poly methylphenyl silane homopolymer about the cause of the broad emission band near 2.0 to 3.3eV. That is, the broad emission band of the organic silicon macromolecule copolymer 3 (1/2=0.97/0.03) means that absorption near [ which was visible with the absorption spectrum ] 3.7eV is not involving. [0023]

[Effect of the Invention] As this invention showed, it becomes possible to a poly methylphenyl silane homopolymer to control a luminescence property, a photolysis property, and an oxidization degradation property by including a phenyl trichlorosilane in principal chain structure by the copolymerization reaction. Application of a field with the obtained organic silicon macromolecule copolymer broad as a photoresist, optical-waveguide material, the precursor of a silicon carbide, a semiconductor, an electrophotography photo conductor, a non-linear optical material, and a luminescent material is expected. Since the absorption band based on an Si-Si chain exists especially in the wavelength of 300-400nm, it is suitable for patterning of the macromolecule thick film which sensitization material does not need as a negative-mold material for micro processing. Moreover, it is promising also as a light region luminescent material.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25282

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

| (51)Int.Cl <sup>5</sup> | 識別記号  | 序内整理番号  | F I          | 技術表示箇所  |
|-------------------------|-------|---------|--------------|---------|
| C 08 G 77/60            | NUM   | 8319-4J |              |         |
| G 02 F 1/35             | 5 0 4 | 7246-2K |              |         |
| G 03 F 7/075            | 5 1 1 | 7124-2H |              |         |
| G 03 G 5/07             |       | 8305-2H |              |         |
|                         |       | 7352-4M | H 01 L 21/30 | 3 0 1 R |

審査請求 未請求 請求項の数2(全9頁) 最終頁に続く

|                            |  |
|----------------------------|--|
| (21)出願番号<br>特願平3-203608    | (71)出願人<br>日本電信電話株式会社<br>東京都千代田区内幸町一丁目1番6号       |
| (22)出願日<br>平成3年(1991)7月19日 | (72)発明者<br>藤木道也<br>東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日本電信電話株式会社内 |
|                            | (74)代理人 弁理士 中本宏(外2名)                             |

(54)【発明の名称】 有機シリコン高分子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として期待されるポリメチルフェニルシランを母体とした有機シリコン高分子を提供する。

【構成】 重量平均分子量2000以上(ゲルバーミエーションクロマトグラフ法、単分散ポリスチレンを基準)、<sup>29</sup>Si-FTNMR(クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準)で約-60から-80あるいは-42から-50あるいは-30から-35ppm付近に、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40ppm以外のピークを持つポリメチルフェニルシラン構造を含む有機シリコン高分子。メチルフェニルジクロロシランとフェニルトリクロロシランとをNaの存在下で縮合させる有機シリコン高分子の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメチルフェニルシラン構造を含む有機シリコン高分子において、単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラフ法により求めた方法で重量平均分子量の値が2000以上で、かつ<sup>29</sup>Si-FTNMR(クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準)で-60から-80あるいは-42から-50あるいは-30から-35ppm付近に、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40ppm以外のピークを持つことを特徴とする有機シリコン高分子。

【請求項2】 メチルフェニルジクロロシランに対してモル分率でフェニルトリクロロシランを0.01から0.50を存在させ、金属ナトリウム存在下脱塩縮合によって製造することを特徴とする有機シリコン高分子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として、炭素を骨格とする従来の高分子材料にはないユニークな特徴を持つ新しいタイプの機能性材料である、シリコンを骨格とする可溶性有機ポリシリレン高分子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年シリコンを骨格とする高分子である可溶性有機ポリシリレンは、フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として、炭素を骨格とする従来の高分子材料にはないユニークな特徴を持つ新しいタイプの機能性材料として多くの注目を集めている。有機ポリシリレンが興味を引いた原因の一つは有機溶剤に溶解し、繊維や薄膜に容易に加工できるためである。しかしながらこれまで知られている有機ポリシリレンのほとんどは、Siに有機置換基が2個導入された(SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>是有機置換基)を繰返し単位とする化学構造である。そのため、例えば、光化学的な開裂反応や架橋反応を利用したフォトレジストや光導波路のような数ミクロン程度の厚みの薄膜加工に対して、感度が十分でなく、また300から400nm付近に現われるSi-Si結合に由来する強い紫外吸収帯による自己吸収のため膜厚を厚くできず、従来の炭素系高分子材料に比べ特性的に満足ではなかった。高感度化を達成するためには、光化学的に活性なSi-Si結合を有する高分子であることが必要である。また、従来知られている可視域発光シリコン材料としては、波長420から500nmの発光域を持つポリメチルフェニルシランやネットワークアルキルポリシリレンがある〔カガワT.(Kagawa, T.)ほか、ソリッドステートコミュニケーションズ(Solid State Commun.), 第57卷、第635頁(1986)、フルカワK.(Furukawa,

2

K.)ほか、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、第23巻、第3423頁(1990)〕。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらポリメチルフェニルシランは350nm付近に強い発光があり420から500nmの発光強度が相対的に弱いという欠点を有していた。ネットワークアルキルポリシリレンにおいては、アルキル置換基のみであるため機械的特性に欠け、劣化が非常に激しいという欠点を有していた。本発明の目的は、フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として期待されるポリメチルフェニルシランを母材とした有機シリコン高分子を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は有機シリコン高分子に関する発明であって、ポリメチルフェニルシラン構造を含む有機シリコン高分子において、単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラフ法により求めた方法で重量平均分子量の値が2000以上で、かつ<sup>29</sup>Si-FTNMR(クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準)で-60から-80あるいは-42から-50あるいは-30から-35ppm付近に、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40ppm以外のピークを持つことを特徴とする。また、本発明の第2の発明は有機シリコン高分子の製造方法に関する発明であって、メチルフェニルジクロロシランに対してモル分率でフェニルトリクロロシランを0.01から0.50を存在させ、金属ナトリウム存在下脱塩縮合によって製造することを特徴とする。

【0005】本発明で重要な概念は、メチルフェニルポリシリレン構造に対して、芳香族系置換シリレンを導入することによって、Si-Si連鎖から構成される一次元半導体のバンド構造の中に局在準位を形成することあるいはまたSi結合電子の局在化を促進することにある。したがって、芳香環として、ここでとりあげたフェニル基のみならず、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基などの総合多環構造なら何でも良い。また、これらフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基などに適当な脂肪族置換基が付いていても良い。

【0006】下記各実施例及び各応用例に示したものと同様にして、他の有機シリコン高分子共重合体組成を持つ有機シリコン高分子共重合体の発光スペクトルを調べると、幅広い発光帯を得るためにには、共重合のモル分率に強く依存するが、メチルフェニルジクロロシランに対しフェニルトリクロロシランの割合が0.001から0.50、好ましくは、0.01から0.10程度が十分であることがわかった。その値が0.10を越えると、酸化劣化が起こりやすく、発光材料としては不適で

ある。一方、他の有機シリコン高分子共重合体組成を持つ有機シリコン高分子共重合体の酸化劣化特性は、レジストや導波路形成にも関係することであるが、その値が0.001から0.50、好ましくは0.01以上であれば、感度良く分解促進されることがわかった。このように、ポリメチルフェニルシランホモポリマーに対して、フェニルシリン構造を主鎖構造に組込むことによって、発光特性、光分解特性、酸化劣化特性を制御することが可能となる。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明を実施例及び応用例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0008】実施例1

以下、本発明を合成例によって更に具体的に説明する。反応操作及び精製操作はすべてアルゴンガス雰囲気下及び室内光をカットして行った。反応容器内を十分に脱水脱気し、アルゴンガス置換した後、金属ナトリウム分散液（トルエン30%）3.8gとトルエン50mlをフラスコに入れた。油浴温度110°Cにおいて、メチルフェニルジクロロシラン（1）5.62gとフェニルトリクロロシラン（2）0.13gの混合モノマーを一気に添加し、添加後更に10分間反応させた。反応混合溶液を加圧ろ過し、脱気した冷イソプロピルアルコールにろ液を加えた。生じた白色沈殿を遠心分離機で回収し、60°Cで真空乾燥した。収量は0.80gであった。単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラフ法により求めた重量平均分子量が12100、分散度（=重量平均重合度/数平均重合度）が7.2の单峰性の高分子が得られた。得られた有機シリコン高分子3（1/2=0.97/0.03）はスピントート法や溶媒キャスト法で容易に薄膜を形成することができた。

【0009】溶媒キャスト法で作製した3（1/2=0.97/0.03）とポリメチルフェニルシランの薄膜のFT-IR吸収スペクトル（基板：KBr）を図1及び図2に示す。すなわち、図1は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）薄膜の、図2はポリメチルフェニルシラン薄膜の、それぞれFT-IR吸収スペクトルを、吸光度（縦軸）と波数（cm<sup>-1</sup>、横軸）との関係で示す図である。帰属は以下の通りである。芳香族及び脂肪族C-H伸縮振動が3100から2850cm<sup>-1</sup>に、芳香族C=C伸縮振動が1600から1500cm<sup>-1</sup>付近に、Si-Si伸縮振動が450cm<sup>-1</sup>付近に現われている。また、Si-O-Siに基づく1000-1100cm<sup>-1</sup>付近の吸収がほとんど認められない。Si-OH伸縮振動に由来する3300cm<sup>-1</sup>付近の吸収は認められない。

【0010】得られた有機シリコン高分子3（1/2=0.97/0.03）とポリメチルフェニルシランの電子吸収スペクトル（テトラヒドロフラン溶液中、室温）

を図3及び図4に示す。すなわち、図3は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）の、図4はポリメチルフェニルシランの、それぞれ電子吸収スペクトルを吸光度（縦軸）とエネルギー（eV、横軸）との関係で示す図である。共重合体3はホモポリマーであるポリメチルフェニルシランとほとんど同一の吸収スペクトルを示す。

【0011】得られた有機シリコン高分子3（1/2=0.97/0.03）及びポリメチルフェニルシランの

10 <sup>29</sup>Si-FTNMR（プロトンノイズデカップリング法、クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準）を図5及び図6に示す。すなわち、図5は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）の、図6はポリメチルフェニルシラン薄膜の、それぞれ<sup>29</sup>Si-FTNMRを、信号強度（縦軸）と化学シフト（ppm、横軸）との関係で示す図である。共重合体3は、ホモポリマーであるポリメチルフェニルシランに特徴的な-40ppm付近の3本の強いピークに加えて、-35ppm、-45ppm付近のサブライトピークが明瞭に現われている。このことは、3はポリメチルフェニルシランの鎖状骨格に少量の分岐Si構造を導入できたと推測される。

【0012】以上の結果を総合的に判断すると、得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）は、Si-Si結合の一部がシロキサン構造に転化することなく、Si主鎖骨格に少量の分岐Si構造を導入できていると推測される。

## 【0013】実施例2

実施例1と同様、反応容器内を十分に脱水脱気し、アルゴンガス置換した後、金属ナトリウム分散液（トルエン30%）4.4gとトルエン50mlをフラスコに入れた。油浴温度110°Cにおいて、メチルフェニルジクロロシラン（1）1.90gとフェニルトリクロロシラン（2）2.10gの混合モノマーを一気に添加し、添加後更に10分間反応させた。反応混合溶液を加圧ろ過し、脱気した冷イソプロピルアルコールにろ液を加えた。生じた白色沈殿を遠心分離機で回収し、60°Cで真空乾燥した。収量は0.40gであった。単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラフ法により求めた重量平均分子量が6690、分散度（=重量平均重合度/数平均重合度）が10.4の单峰性の高分子が得られた。得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=50/50）はスピントート法や溶媒キャスト法で容易に薄膜を形成することができた。

【0014】溶媒キャスト法で作製した3（1/2=0.50/0.50）の薄膜のFT-IR吸収スペクトル（基板：KBr）を、吸光度（縦軸）と波数（cm<sup>-1</sup>、横軸）との関係で図7に示す。帰属は以下の通りである。芳香族及び脂肪族C-H伸縮振動が3100から2850cm<sup>-1</sup>に、芳香族C=C伸縮振動が1600から1

50 850cm<sup>-1</sup>に、芳香族C=C伸縮振動が1600から1

5

500 cm<sup>-1</sup>付近に、Si—Si伸縮振動が450 cm<sup>-1</sup>付近に現われている。また、Si—O—Siに基づく伸縮振動が1000—1100 cm<sup>-1</sup>付近に認められる。またSi—OH伸縮振動に由来する3300から3600 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は認められる。

【0015】得られた有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.50/0.50) の電子吸収スペクトル(テトラヒドロフラン溶液中、室温)を、吸光度(縦軸)とエネルギー(eV、横軸)との関係で図8に示す。実施例2で合成された有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.50/0.50) は、ホモポリマーであるポリメチルフェニルシランに比べて、3.7 eVの吸収がブロードである。

【0016】得られた有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.50/0.50) の<sup>29</sup>Si—FTNMR(プロトンノイズデカップリング法、クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準)を、信号強度(縦軸)と化学シフト(ppm、横軸)との関係で図9に示す。実施例2で合成された有機シリコン高分子共重合体3は、ホモポリマーであるポリメチルフェニルシランに特徴的な-40 ppm付近のピークがブロードになり、それに加えて、-24 ppm、-30 ppm、-45 ppm、-70 ppm、-78 ppm付近にピークが出現している。このことは、3はポリメチルフェニルシランの直線状骨格に分岐Si構造を大量に導入できていたことを意味する。

【0017】以上の結果を総合的に判断すると、得られたポリシリレン共重合体3 (1/2=0.50/0.50) は、Si—Si結合の一部がシロキサン構造に転化しているものの、Si主鎖骨格に大量に分岐Si構造を導入できていたものと考えられる。しかしながら、その構造は歪みが大きく不安定であるため、空気中の酸素で容易に酸化劣化を起こしたものと推定される。

#### 【0018】応用例1

得られた有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) が、250から350 nmにわたって、幅広い吸収を有することから、キセノン、重水素、水銀などを封入した紫外光源あるいは窒素レーザーやエキシマレーザーなどの強力光源による微細加工が容易になることが期待される。事実、有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) の薄膜(厚み約0.3ミクロン)に波長254 nmの水銀ランプ(出力6 W)を照射すると約15分で光消色を起こした。この性質を利用して、フォトレジストや光導波路などの応用が期待される。

【0019】有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) の薄膜の光反応を空気中室温で、紫外吸収スペクトルを用いて追跡した。実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) 薄膜の紫外線照射に伴うUV吸収スペク

10

20

30

40

50

6

トルの経時変化を吸光度(縦軸)と波長(nm、横軸)との関係で図10に示す。紫外吸収スペクトルからは、光照射時間と共に、235から350 nmにわたるSi—Si連鎖に由来する幅広い吸収帯がほとんど消失した。

【0020】また、FT—I Rを用いて追跡した。紫外線照射に伴うFT—I R吸収スペクトルの経時変化を吸光度(縦軸)と波長(cm<sup>-1</sup>、横軸)との関係で図11に示す(波長: 254 nm、出力6 W、空気中、室温)。FT—I Rからは照射時間と共に2100 cm<sup>-1</sup>付近のSi—H伸縮振動並びに1050 cm<sup>-1</sup>付近のSi—O—Si結合に由来する伸縮振動が増大した。この光酸化速度は、対応するポリメチルフェニルシランホモポリマーとほぼ同等であった。このことは、少量のフェニルシラン構造の導入によって、主鎖構造が著しく不安定になることはないということを意味する。

#### 【0021】応用例2

得られた有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) 薄膜及びポリメチルフェニルシランホモポリマー薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性(測定温度 4 K)を図12及び図13に示す。すなわち図12は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) 薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を発光強度(任意単位、縦軸)とエネルギー(eV、横軸)との関係で示す図であり、図13はポリメチルフェニルシラン薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を発光強度(縦軸)とエネルギー(eV、横軸)との関係で示す図である。励起エネルギーにあまり依存せずに、有機シリコン高分子共重合体3はポリメチルフェニルシランホモポリマーに比べ、実質的に2.0から3.3 eV付近の幅広い発光帯のみが現われている。

【0022】有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) 薄膜及びポリメチルフェニルシランホモポリマー薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性(測定温度 4 K)を図14及び図15に示す。すなわち、図14は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) 薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性をモニター強度(縦軸)とエネルギー(eV、横軸)との関係で示す図であり、図15はポリメチルフェニルシラン薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性をモニター強度(任意単位、縦軸)とエネルギー(eV、横軸)との関係で示す図である。2.0から3.3 eV付近の幅広い発光帯の原因に関して、有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) はポリメチルフェニルシランホモポリマーと同様に、4.0並びに4.8 eV付近のバンドが関与している。すなわち、有機シリコン高分子共重合体3 (1/2=0.97/0.03) の幅広い発光帯は、吸収スペクトルで見えていた

3. 7 eV付近の吸収が関与していないことを意味している。

【0023】

【発明の効果】本発明で示したように、ポリメチルフェニルシランホモポリマーに対して、フェニルトリクロロシランを共重合反応によって主鎖構造に組込むことによって、発光特性、光分解特性、酸化劣化特性を制御することが可能となる。得られた有機シリコン高分子共重合体はフォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として、幅広い分野の応用が期待される。特に波長300~400nmにSi-Si連鎖に基づく吸収帯が存在するため、微細加工用ネガ型材料として増感材のいらない高分子厚膜のパターン化に適している。また、可視光域発光材料としても有望である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3(1/2=0.97/0.03)のFT-IR吸収スペクトルを示す図である。

【図2】ポリメチルフェニルシラン薄膜のFT-IR吸収スペクトルを示す図である。

【図3】図1の有機シリコン高分子共重合体3の電子吸収スペクトルを示す図である。

【図4】ポリメチルフェニルシランの電子吸収スペクトルを示す図である。

【図5】図1の有機シリコン高分子共重合体3の<sup>29</sup>Si

10

-FTNMRを示す図である。

【図6】ポリメチルフェニルシラン薄膜の<sup>29</sup>Si-FTNMRを示す図である。

【図7】本発明の実施例2で合成された有機シリコン高分子共重合体3(1/2=0.50/0.50)薄膜のFT-IR吸収スペクトルを示す図である。

【図8】図7の有機シリコン高分子共重合体3の電子吸収スペクトルを示す図である。

【図9】図7の有機シリコン高分子共重合体3の<sup>29</sup>Si-FTNMRを示す図である。

【図10】図1の有機シリコン高分子共重合体3薄膜の紫外線照射に伴う電子吸収スペクトルの経時変化を示す図である。

【図11】図1の有機シリコン高分子共重合体3薄膜の紫外線照射に伴うFT-IR吸収スペクトルの経時変化を示す図である。

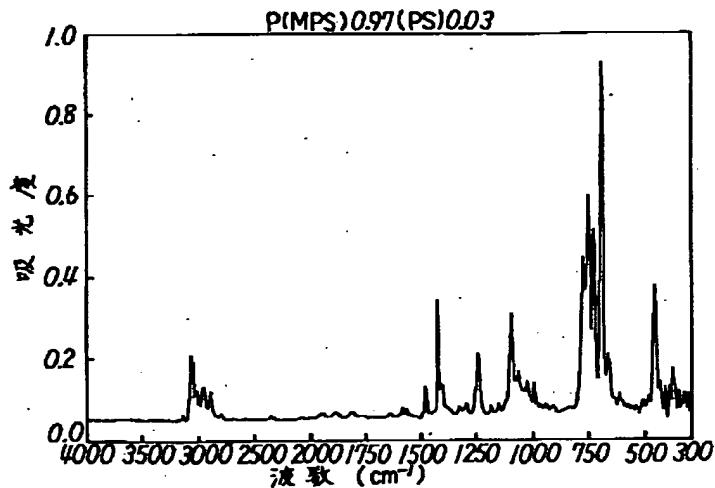
【図12】図1の有機シリコン高分子共重合体3薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を示す図である。

【図13】ポリメチルフェニルシラン薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を示す図である。

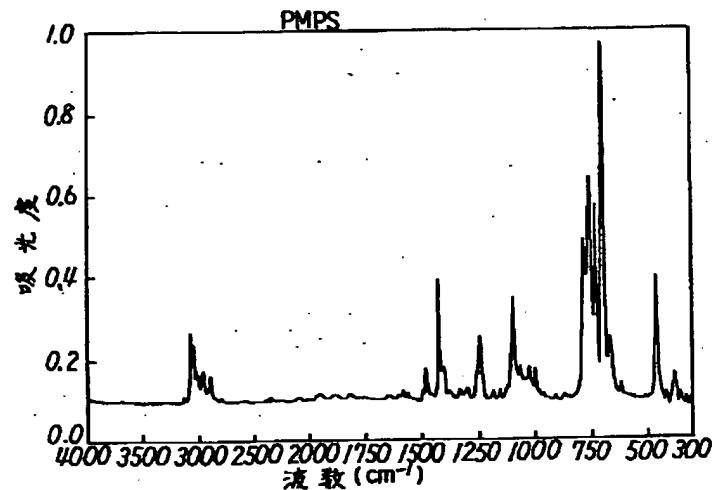
【図14】図1の有機シリコン高分子共重合体3薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性を示す図である。

【図15】ポリメチルフェニルシラン薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性を示す図である。

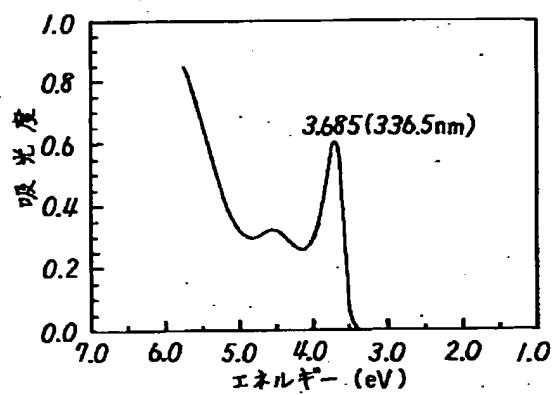
【図1】



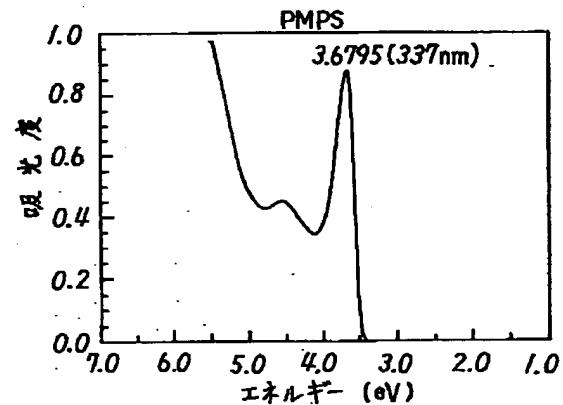
【図2】



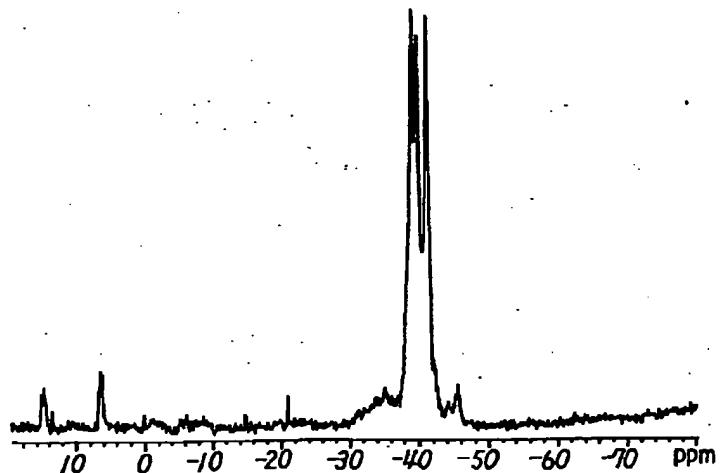
【図3】



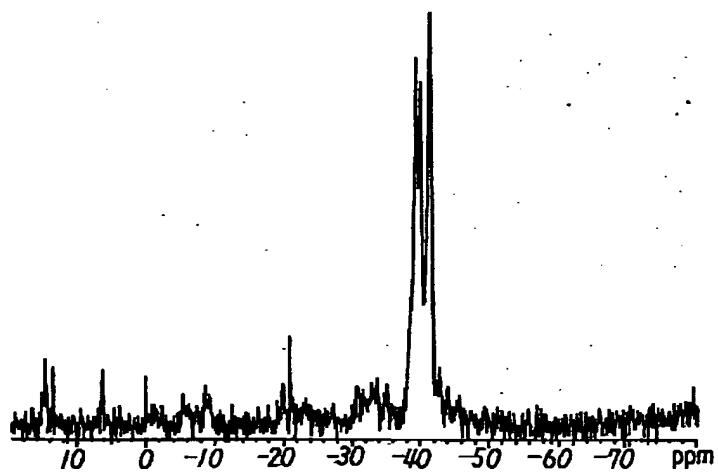
【図4】



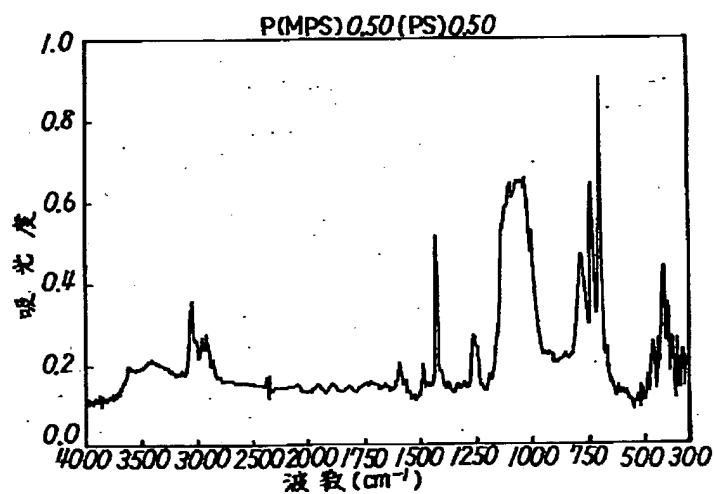
【図5】



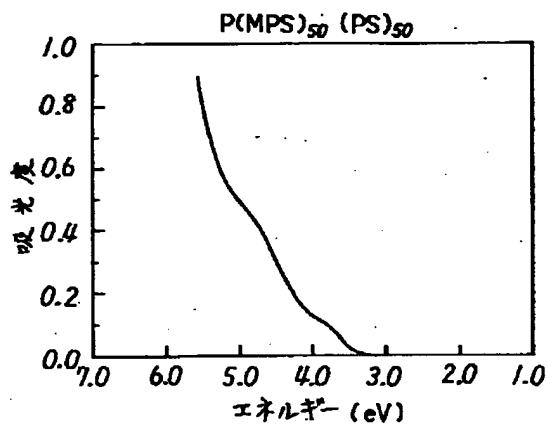
【図6】



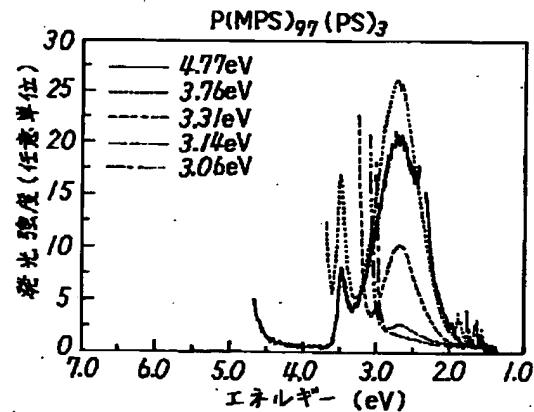
【図7】



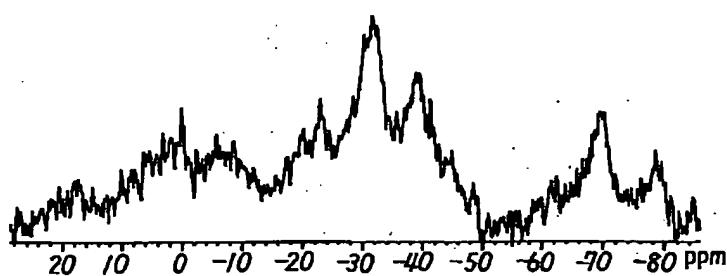
【図8】



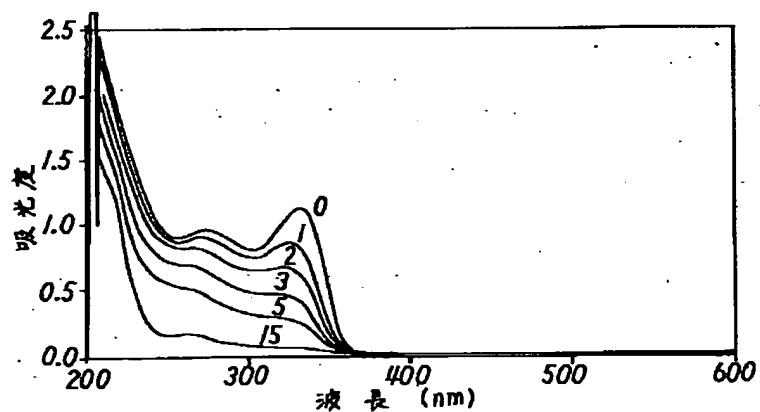
【図12】



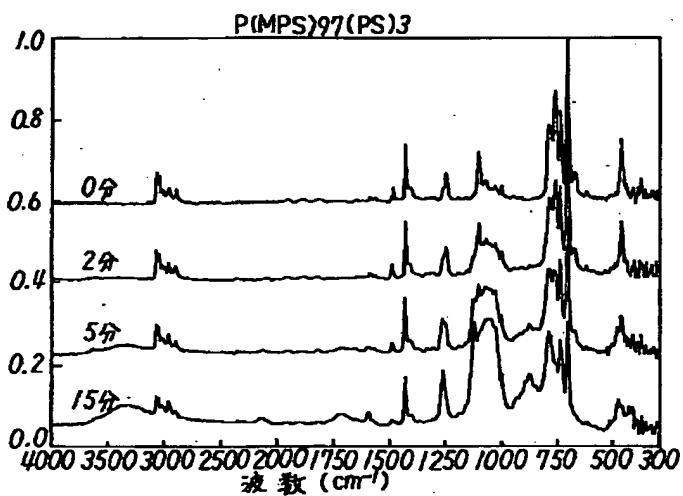
【図9】



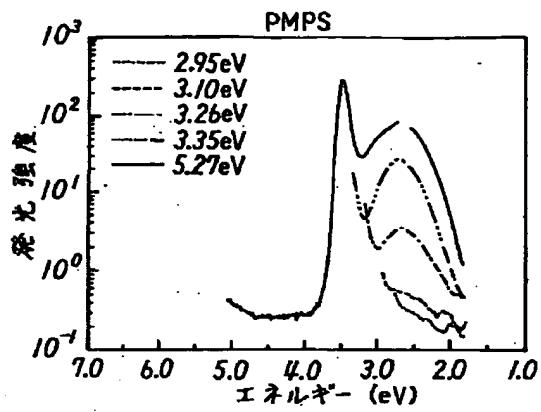
【図10】



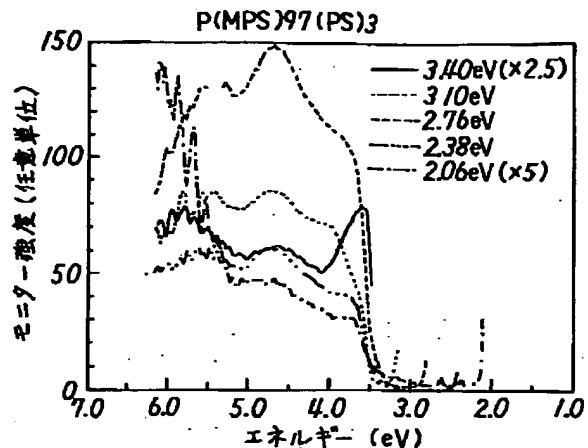
【図11】



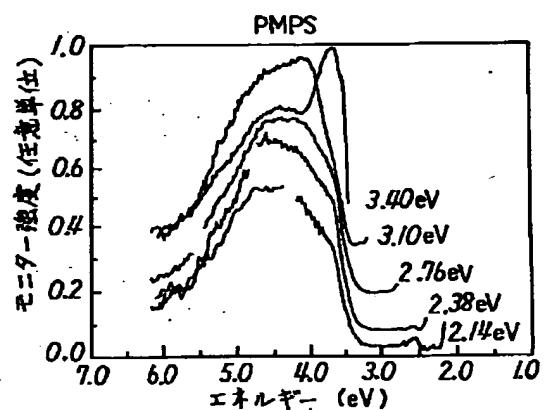
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25281

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 序内整理番号   | F I                  | 技術表示箇所  |
|--------------------------|-------|----------|----------------------|---------|
| C 08 G 77/60             | NUM   | 8319-4 J |                      |         |
| G 02 F 1/35              | 5 0 4 | 7246-2 K |                      |         |
| G 03 F 7/075             | 5 1 1 | 7124-2 H |                      |         |
| G 03 G 5/05              | 1 0 1 | 8305-2 H |                      |         |
|                          |       | 7352-4 M | H 01 L 21/30         | 3 0 1 R |
|                          |       |          | 審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁) | 最終頁に続く  |

(21)出願番号 特願平3-203527

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 藤木道也

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本宏(外2名)

(54)【発明の名称】 有機シリコン高分子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として期待されるポリメチルフェニルシランを母体とした有機シリコン高分子を提供する。

【構成】 重量平均分子量2000以上〔ゲルバーミエーションクロマトグラフ法、単分散ポリスチレン基準〕、<sup>29</sup>Si-FTNMR(クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準)で-30から-35ppm付近に、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40ppm以外のピークを持つポリメチルフェニルシラン構造を含む有機シリコン高分子、及びメチルフェニルジクロロシランと、モル分率0.01~0.50のn-ブチルトリクロロシランとを金属Na存在下に縮合させる有機シリコン高分子の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメチルフェニルシラン構造を含む有機シリコン高分子において、単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラフ法により求めた方法で重量平均分子量の値が2000以上で、かつ<sup>29</sup>Si-FTNMR（クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準）で-30から-35 ppm付近に、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40 ppm以外のピークを持つことを特徴とする有機シリコン高分子。

【請求項2】 メチルフェニルジクロロシランに対してモル分率でn-ブチルトリクロロシランを0.01から0.50共存させ、金属ナトリウム存在下脱塩縮合反応によって製造することを特徴とする有機シリコン高分子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として、炭素を骨格とする従来の高分子材料にはないユニークな特徴を持つ新しいタイプの機能性材料である、シリコンを骨格とする可溶性有機ポリシリレン高分子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年シリコンを骨格とする高分子である可溶性有機ポリシリレンは、フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として、炭素を骨格とする従来の高分子材料にはないユニークな特徴を持つ新しいタイプの機能性材料として多くの注目を集めている。有機ポリシリレンが興味を引いた原因の一つは有機溶剤に溶解し、繊維や薄膜に容易に加工できるためである。しかしながらこれまで知られている有機ポリシリレンのほとんどは、Siに有機置換基が2個導入された(SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>) (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>是有機置換基)を繰返し単位とする化学構造である。そのため、例えば、光化学的な開裂反応や架橋反応を利用したフォトレジストや光導波路のような数ミクロン程度の厚みの薄膜加工に対して、感度が十分でなく、また300から400 nm付近に現われるSi-Si結合に由来する強い紫外吸収帯による自己吸収のため膜厚を厚くできず、従来の炭素系高分子材料に比べ特性的に満足ではなかった。高感度化を達成するためには、光化学的に活性なSi-Si結合を有する高分子であることが必要である。また、従来知られている可視域発光シリコン材料としては、波長420から500 nmの発光域を持つポリメチルフェニルシランやネットワークアルキルポリシリレンがある〔カガワT. (Kagawa, T.) ほか、ソリッドステートコミュニケーションズ (Solid State Commun.), 第57卷、第635頁(1986)、フルカワK. (Furukawa, K.) ほか、マクロモレキュールス (Macromolecules)

2

）、第23巻、第3423頁(1990)〕。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらポリメチルフェニルシランは350 nm付近に強い発光があり420から500 nmの発光強度が相対的に弱いという欠点を有していた。ネットワークアルキルポリシリレンにおいては、アルキル置換基のみであるため機械的特性に欠け、劣化が非常に激しいという欠点を有していた。本発明の目的は、フォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として期待されるポリメチルフェニルシランを母材とした有機シリコン高分子を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は有機シリコン高分子に関する発明であって、ポリメチルフェニルシラン構造を含む有機シリコン高分子において、単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラフ法により求めた方法で重量平均分子量の値が2000以上で、かつ<sup>29</sup>Si-FTNMR（クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準）で-30から-35 ppm付近に、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40 ppm以外のピークを持つことを特徴とする。また、本発明の第2の発明は、有機シリコン高分子の製造方法に関する発明であって、メチルフェニルジクロロシランに対してモル分率でn-ブチルトリクロロシランを0.01から0.50共存させ、金属ナトリウム存在下脱塩縮合反応によって製造することを特徴とする。

【0005】 本発明で重要な概念は、ポリメチルフェニルシラン構造に対して、芳香族系置換シリレンを導入することによって、Si-Si連鎖から構成される一次元半導体のバンド構造の中に局在準位を形成すること、あるいはまたSi結合電子の局在化を促進することにある。したがって、脂肪族置換基として、ここでとりあげたn-ブチル基のみならず、より大きな主鎮構造の乱れを引起せず、iso-ブチル基、n-ヘキシル基、iso-プロピル基など、炭素数1以上のアルキル基であればなんでも良い。

【0006】 下記実施例1及び応用例1に示したものと同様にして、他の有機シリコン高分子共重合体組成を持つ有機シリコン高分子共重合体の発光スペクトルを調べると、幅広い発光帯を得るためにには、共重合のモル分率に強く依存するが、メチルフェニルジクロロシランに対しn-ブチルトリクロロシランの割合が0.001から0.50、好ましくは、0.01から0.10程度が十分であることがわかった。その値が0.10を越えると、酸化劣化が起こりやすく、発光材料としては不適である。一方、他の有機シリコン高分子共重合体組成を持つ有機シリコン高分子共重合体の酸化劣化特性は、レジ

3

ストや導波路形成にも関係することであるが、その値が0.001から0.50、好ましくは、0.01以上であれば、感度良く分解促進されることがわかった。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明を実施例及び応用例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0008】実施例1

以下、本発明を合成例によって更に具体的に説明する。

反応操作及び精製操作はすべてアルゴンガス雰囲気下及び室内光をカットして行った。反応容器内を十分に脱水脱気し、アルゴンガス置換した後、金属ナトリウム分散液（トルエン30%）3.75gとトルエン50mlをフラスコに入れた。油浴温度110°Cにおいて、メチルフェニルジクロロシラン（1）5.62gとn-ブチルトリクロロシラン（2）0.11gの混合モノマーを一気に添加し、添加後更に10分間反応させた。反応混合溶液を加压ろ過し、脱気した冷イソプロピルアルコールにろ液を加えた。生じた白色沈殿を遠心分離機で回収し、60°Cで真空乾燥した。収量は0.95gであった。単分散ポリスチレンを基準にしたゲルバーミエーションクロマトグラ法により求めた重量平均分子量が10800、分散度（=重量平均重合度/数平均重合度）が2.3の单峰性の高分子が得られた。得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）はスピンドル法や溶媒キャスト法で容易に薄膜を形成することができた。

【0009】溶媒キャスト法で作製した3（1/2=0.97/0.03）とポリメチルフェニルシランの薄膜のFT-IR吸収スペクトルを図1及び図2に示す。すなわち、図1は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）の、図2はポリメチルフェニルシラン薄膜の、それぞれFT-IR吸収スペクトルを、吸光度（縦軸）と波数（cm<sup>-1</sup>、横軸）との関係で示す図である（基板：KBr）。帰属は以下の通りである。芳香族及び脂肪族C-H伸縮振動が3100から2850cm<sup>-1</sup>に、芳香族C=C伸縮振動が1600から1500cm<sup>-1</sup>付近に、Si-Si伸縮振動が450cm<sup>-1</sup>付近に現われている。また、Si-O-Siに基づく1000-1100cm<sup>-1</sup>付近の吸収がほとんど認められない。Si-OH伸縮振動に由来する3300cm<sup>-1</sup>付近の吸収は認められない。3（1/2=0.97/0.03）とポリメチルフェニルシランに比較して、脂肪族C-H伸縮振動に基づく2900から2850cm<sup>-1</sup>付近の吸収が少しだけ強い。

【0010】得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）とポリメチルフェニルシランの電子吸収スペクトル（テトラヒドロフラン溶液中、室温）を図3及び図4に示す。すなわち、図3は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1

4

/2=0.97/0.03）の、図4はポリメチルフェニルシランの、それぞれ電子吸収スペクトルを吸光度（縦軸）とエネルギー（eV、横軸）との関係で示す図である。共重合体3は、ホモポリマーであるポリメチルフェニルシランと見掛上ほとんど全く同一の吸収スペクトルを示す。唯一異なる点は、3の吸収極大がポリメチルフェニルシランに比べ、0.045eVだけブルーシフトしていることである。

【0011】得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）とポリメチルフェニルシランの<sup>29</sup>Si-FTNMR（クロロホルム溶液中、テトラメチルシラン基準）を図5及び図6に示す。すなわち、図5は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）の、図6はポリメチルフェニルシランの、それぞれ<sup>29</sup>Si-FTNMR（プロトンノイズデカップリング法）を、信号強度（縦軸）と化学シフト（ppm、横軸）との関係で示す図である。共重合体3は、ポリメチルフェニルシランに特徴的な-40ppm付近の3本の強いピークに加えて、-35ppm付近のサテライトピークが少し強い。このことは、3はポリメチルフェニルシランの鎖状骨格に分岐Si構造を意図的に導入できたことを意味する。

【0012】以上の結果を総合的に判断すると、得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）は、Si-Si結合がシロキサン構造に転化することなく、Si主鎖骨格に少量の分岐Si構造を導入できていると推定される。

## 【0013】応用例1

得られた有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）及びポリメチルフェニルシランホモポリマーの発光スペクトルの励起エネルギー依存性を図7及び図8に示す。すなわち、図7は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）薄膜の、図8はポリメチルフェニルシラン薄膜の、それぞれ発光スペクトルの励起エネルギー依存性を、発光強度（縦軸）とエネルギー（eV、横軸）との関係で示す図である（測定温度4K）。励起エネルギーにあまり依存せずに、有機シリコン高分子共重合体3はポリメチルフェニルシランホモポリマーに比べ、実質的に2.0から3.3eV付近に幅広い発光帯のみが現われている。

【0014】有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）及びポリメチルフェニルシランホモポリマーの励起スペクトルのモニターエネルギー依存性を図9及び図10に示す。すなわち、図9は実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3（1/2=0.97/0.03）薄膜の、図10はポリメチルフェニルシラン薄膜の、それぞれ励起スペクトルのモニターエネルギー依存性を、モニター強度（縦軸）とエネルギー（eV、横軸）との関係で示す図である（測定温度4

K)。2.0から3.3 eV付近の幅広い発光帯の原因に関して、有機シリコン高分子共重合体3 ( $1/2 = 0.97/0.03$ ) はポリメチルフェニルシランホモポリマーと同様に、主として4.0並びに4.8 eV付近のバンドが関与していることが明らかになった。すなわち、有機シリコン高分子共重合体3 ( $1/2 = 0.97/0.03$ ) の幅広い発光帯は、吸収スペクトルで見えていた3.7 eV付近の吸収が関与していないことを意味している。

## 【0015】

【発明の効果】本発明で示したように、ポリメチルフェニルシランホモポリマーに対して、n-ブチルトリクロロシランを共重合反応によって主鎖構造に組むことによって、発光特性、光分解特性、酸化劣化特性が制御することが可能となる。得られた有機シリコン高分子共重合体はフォトレジスト、光導波路材料、シリコンカーバイドの前駆体、半導体、電子写真感光体、非線型光学材料、発光材料として、幅広い分野の応用が期待される。特に波長300~400 nmにSi-Si連鎖に基づく吸収帯が存在するため、微細加工用ネガ型材料として増感材のいらない高分子厚膜のパターン化に適している。また、可視光域発光材料としても有望である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で合成された有機シリコン高分子共重合体3 ( $1/2 = 0.97/0.03$ ) のFT-IR吸収スペクトルを示す図である。

【図2】ポリメチルフェニルシラン薄膜のFT-IR吸収スペクトルを示す図である。

【図3】図1の有機シリコン高分子共重合体3の電子吸収スペクトルを示す図である。

【図4】ポリメチルフェニルシランの電子吸収スペクトルを示す図である。

10 【図5】図1の有機シリコン高分子共重合体3の $^{29}\text{Si}$ -FTNMRを示す図である。

【図6】ポリメチルフェニルシランの $^{29}\text{Si}$ -FTNMRを示す図である。

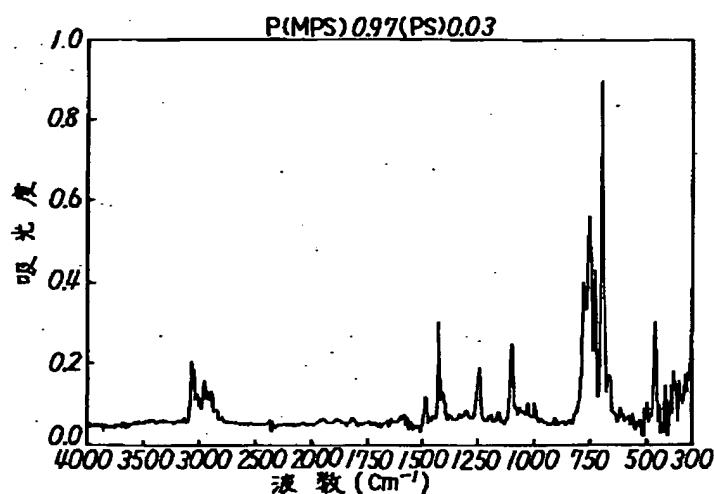
【図7】図1の有機シリコン高分子共重合体3薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を示す図である。

【図8】ポリメチルフェニルシラン薄膜の発光スペクトルの励起エネルギー依存性を示す図である。

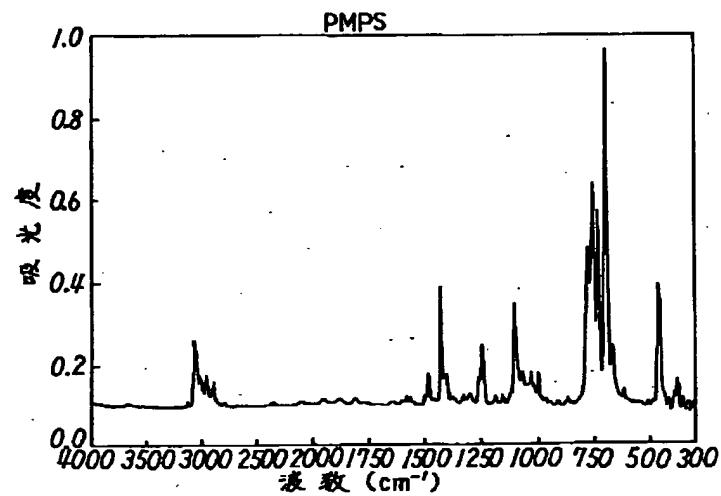
20 【図9】図1の有機シリコン高分子共重合体3薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性を示す図である。

【図10】ポリメチルフェニルシラン薄膜の励起スペクトルのモニターエネルギー依存性を示す図である。

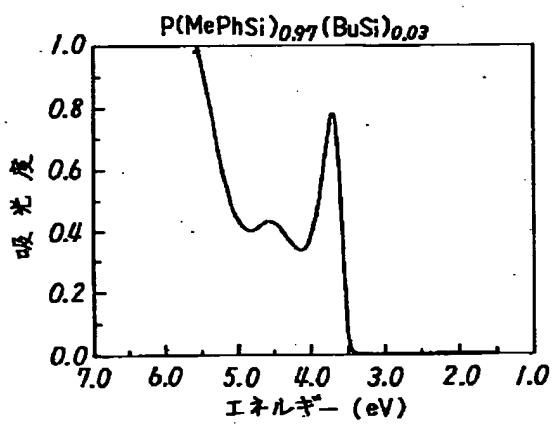
【図1】



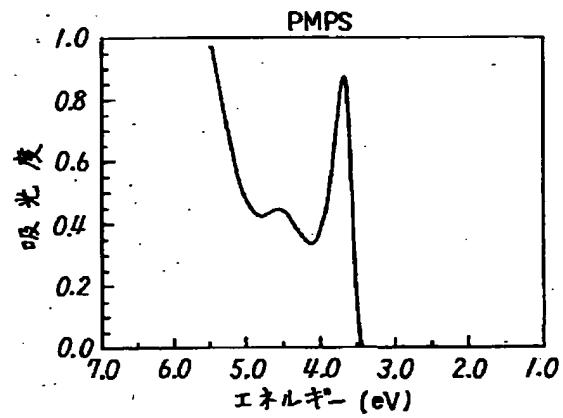
【図2】



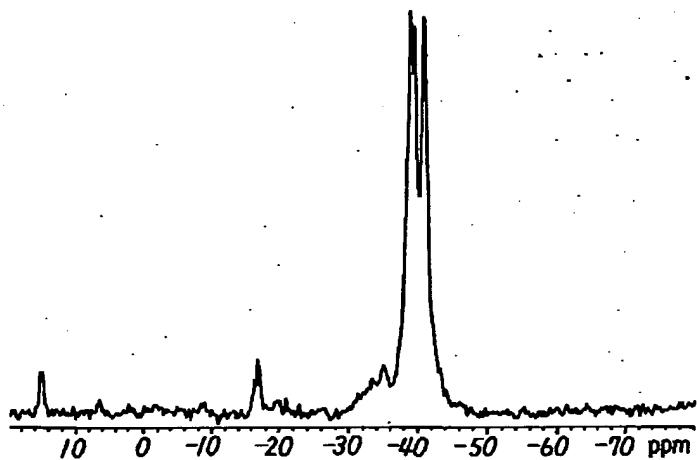
【図3】



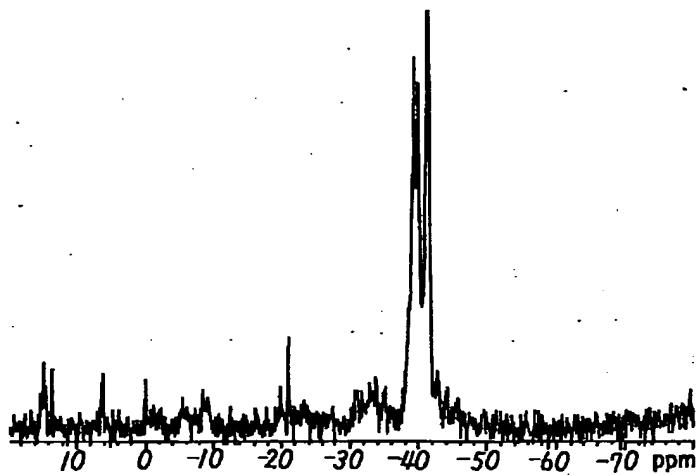
【図4】



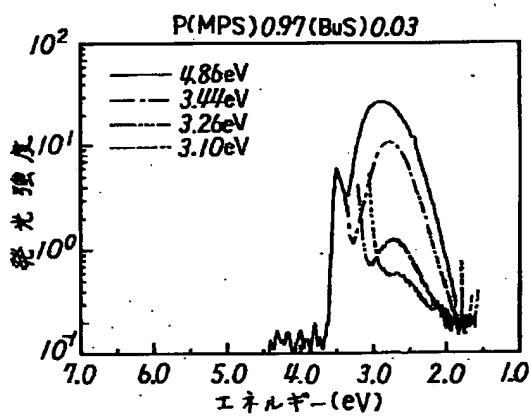
【図5】



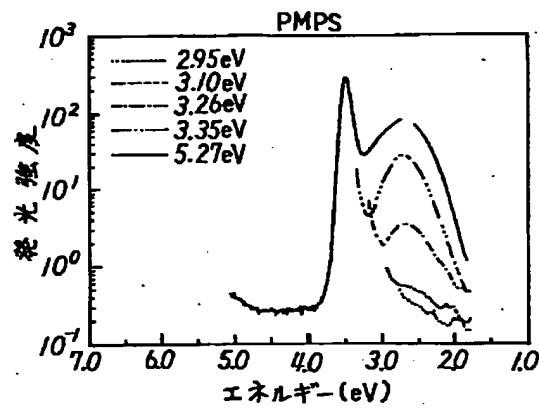
【図6】



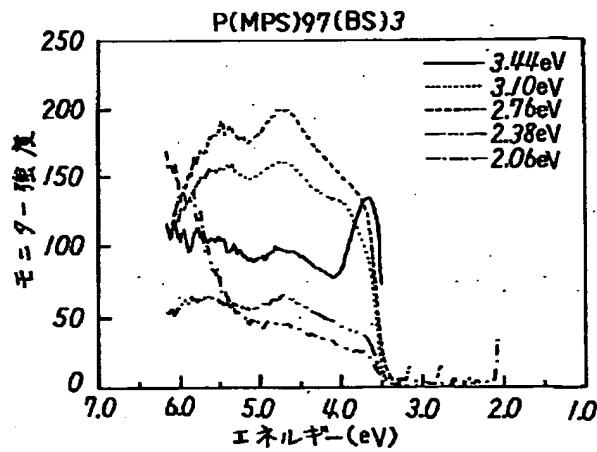
【図7】



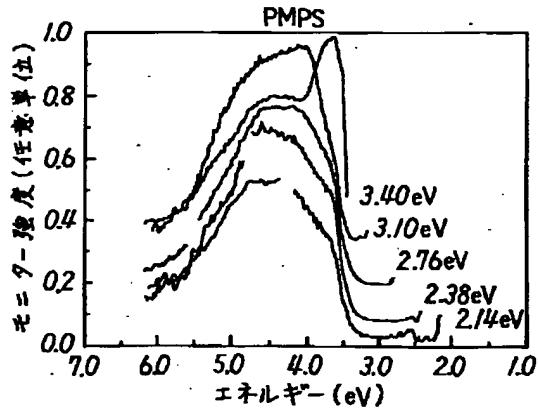
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5  
G 03 G 5/07  
H 01 L 21/027

識別記号 庁内整理番号  
F I  
8305-2H

技術表示箇所